Krystallographische Untersuchung

einiger

Derivate des Carbamids.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

II. Section der philosophischen Facultät

der

Universität Zürich

eingereicht von

G. Mez.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Grubenmann.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1901.

Separat-Abdruck aus: Zeitschrift f. Krystallogr. u. Mineralogie. XXXV. Bd. Heft 3.

Das Thema der vorliegenden Arbeit verdanke ich einer Anregung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Groth.

Ihre Absicht ist, einige Derivate des Harnstoffes krystallographisch zu bestimmen und soweit wie möglich daran zu untersuchen, welche Veränderungen in der Krystallform bei successive erfolgender Substitution seiner vier Wasserstoffatome durch gewisse organische Radicale, wie CH_3, C_2H_5, C_6H_5 etc. hervorgebracht werden.

Der genannte Körper schien für eine solche Untersuchung wegen der verschiedenen Möglichkeiten, welche die wechselnde Gruppirung der Substituenten in seinem Molekül ergiebt, besonderes Interesse zu bieten.

Im Laufe der Arbeit ergab sich die Ausdehnung der Untersuchung auf einige leicht erhältliche Thioharnstoffe.

Die Arbeit wurde im Wintersemester 1899/1900 begonnen und zu Ende des folgenden Wintersemesters im Laboratorium des mineralogischen Instituts der Münchener Universität unter der Leitung des Herrn Professor Groth beendet. Für die mannigfache und reiche Unterstützung, welche mir seine erfahrenen Rathschläge in dieser Zeit gewährten, bin ich Herrn Professor Groth zur grössten Dankbarkeit verpflichtet.

Durch die freundliche Vermittelung des Herrn Prof. Grubenmann kam ich in den Besitz der folgenden, im chemisch-technischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Gnehm dargestellten Harnstoffderivate:

a-b-Dimethylharnstoff,
a-b-Diäthylharnstoff,
Diorthotolylharnstoff,
Diparatolylharnstoff,
Dixylylharnstoff;

durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Wallach in den Besitz des Phenylmenthylharnstoffes und durch die Güte des Herrn Dr. Rothmund in den des Phenylthiocarbamids. Von käuflichen Substanzen wurde

der Harnstoff,
der Thioharnstoff und
der Methylharnstoff

Krystallisationsversuchen unterworfen, und von mir selbst die folgenden Körper nach den bekannten Darstellungsweisen dargestellt:

a-a-Dimethylharnstoff,
Trimethylharnstoff,
Phenylharnstoff,
a-a-Diphenylharnstoff,
a-b-Diphenylharnstoff,
Triphenylharnstoff,
Tetraphenylharnstoff,
Aethylharnstoff,
a-a-Diäthylharnstoff,
Triäthylharnstoff,
a-b-Diphenylthioharnstoff.

Da flüssig, konnten in den Kreis der Untersuchung leider nicht einbezogen werden:

Tetramethylharnstoff und
Tetraäthylharnstoff.

Von den genannten Körpern sind schon krystallographisch bekannt:

Harnstoff,
Phenylharnstoff,
Thioharnstoff,
Diphenylthioharnstoff.

Ich konnte mich bei ihnen auf Controle, Ergänzung und (theilweise) Berichtigung der vorliegenden Angaben beschränken.

Trotz umfassender Versuche konnte ich bis jetzt die obengenannten vier Aethylharnstoffe, meist wegen ihrer allzugrossen Löslichkeit in allen angewandten Lösungsmitteln, ferner die Tolyl- und Xylylderivate, welchen überhaupt ein sehr geringes Krystallisationsvermögen zuzukommen scheint, nicht in messbaren Krystallen erhalten.

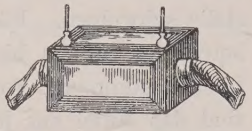
Der symmetrische Dimethyl- und der Trimethylharnstoff sind derartig zerfliessliche Körper, dass an eine genaue Bestimmung ihrer optischen Constanten nicht zu denken war. Die Krystalle des letzteren zerflossen in wenigen Secunden nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge durch

Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft, die Flächen des ersteren wurden aus der gleichen Ursache sofort trübe.

Um diese beiden Substanzen messen zu können, wurde der bekannte Apparat von Liebisch[1]) benutzt. Da jedoch auch hierbei die kurze Zeit, in welcher der Krystall von Mutterlauge befreit und auf dem Wachspfropfen des Apparates befestigt werden musste, hinreichte, um die Flächen so vollkommen zu trüben, dass kein Reflex mehr zu erkennen war, so wurde der im Folgenden beschriebene Apparat angefertigt, um diese Uebertragung in einer trockenen Atmosphäre vornehmen zu können.

Wie die beigegebene Abbildung (Fig. 1) zeigt, besteht er aus einem Blechkasten (Dimensionen ca. 20 : 30 : 40 cm) mit zwei Glasfenstern, die luftdicht eingesetzt sind, und mit zwei kreisrunden, seitlichen Oeffnungen, über deren Ansätze Gummistulpen gezogen sind. Auf der Oberseite sind zwei mit Chlorcalcium gefüllte Röhrchen angebracht. Zum Gebrauche hatte ich, um nicht nur die Feuchtigkeit der äusseren Luft abzuhalten, sondern auch die Ausdünstung der Hände unschädlich zu machen, diese mit Gummihandschuhen bekleidet und die freien Enden der erwähnten Gummistulpen über die Handgelenke gezogen, so dass ich nun im Inneren des Kastens, in dem die Atmosphäre durch Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, unter Ausschluss von Feuchtigkeit arbeiten konnte. Die beim Bewegen der Arme im Kasten entstehenden Druckveränderungen wurden durch Entweichen oder Einströmen von Luft durch die Chlorcalciumröhrchen ausgeglichen.

Fig. 1.



Mit Hülfe dieser Vorrichtung gelang es mir, die äusserst empfindlichen Krystalle der erwähnten Verbindungen ohne Trübung der Flächen in den Liebisch-Apparat zu bringen, und in diesem sodann brauchbare Messungen derselben zu erzielen. Da nach Messung einer Zone die annähernde Justirung der folgenden meist wieder im beschriebenen Apparate geschehen muss, dessen Atmosphäre inzwischen durch Berührung mit der Aussenluft wieder Feuchtigkeit aufgenommen hat und nun wieder eine gewisse Zeit zum Trocknen braucht, so ist die Handhabung der Vorrichtung allerdings etwas umständlich und zeitraubend, führt aber doch sicher zum Ziele.

Die Bestimmung der specifischen Gewichte geschah mit Hülfe der Schwebemethode in schweren Flüssigkeiten und Bestimmung von deren Dichte mit der Mohr-Westphal'schen Wage. Die Anwendung des Pyknometers verbot sich aus verschiedenen Gründen. Zunächst enthielten die zu messenden Krystalle meist Einschlüsse oder Hohlräume, wie es bei künstlichen Krystallisationen wohl häufig der Fall sein wird. In diese Hohlräume kann die Flüssigkeit des Pyknometers nicht eindringen, und es

1) Jahrb. f. Min. 1885, 1, 76 und Groth, Phys. Kryst. 1895, 643.

bleiben Luftbläschen haften, die empfindliche Fehler verursachen. Sodann war theilweise die Quantität der vorhandenen Substanzen für diese Bestimmungsart nicht ausreichend, ferner aber einige davon so ausserordentlich löslich in allen mir zugänglichen Flüssigkeiten, dass hierdurch die Fehler unvermeidlich und bedeutend geworden wären. Dieser letztgenannte Uebelstand machte sich allerdings bei dem Schwebeverfahren auch geltend, indem sich einige Substanzen in der schweren Flüssigkeit selbst bezw. ihrem Verdünnungsmittel mehr oder weniger schnell auflösten, welcher Vorgang im Allgemeinen mit einer kleinen Aenderung der Dichte der Flüssigkeit verbunden sein wird. Um diese Fehlerquelle möglichst zu verringern, wurde verhältnissmässig viel Flüssigkeit angewandt, in der nur wenig kleine Krystalle schwebten. Für so ausserordentlich leicht lösliche Körper, wie hier betrachtet, dürfte bis jetzt wohl überhaupt keine andere Möglichkeit der Dichtebestimmung vorhanden sein. Die im Folgenden gegebenen Werthe sind das Mittel aus je zwei bis drei Beobachtungen, die mit grösster Sorgfalt ausgeführt wurden, um verlässliche Grössen für die Berechnung der »topischen Axen« zu gewinnen. Die gefundenen Zahlen dürften bis zur zweiten Decimale vollkommen zuverlässig sein und höchstens für a-b-Dimethylharnstoff und Trimethylharnstoff, die so besonders leichtlöslich sind, in dieser Decimale um einige Einheiten schwanken. Sie wurden bei 20° C. erhalten und beziehen sich auf Wasser von 4° C.

Die topischen Axen wurden nach der Theorie Muthmann's[1]) berechnet, und dabei der Versuch unternommen, nicht nur isomorphe Körper, wie von Muthmann vorgeschlagen, sondern auch Substanzen, die in morphotropen Beziehungen zu einander stehen, vom Standpunkte dieser Theorie aus mit einander zu vergleichen.

Was die Krystallisationen betrifft, so wurden die besten Krystalle meist durch sehr langsames Erkaltenlassen der heiss gesättigten Lösungen erhalten. Um die Wärmeausstrahlung möglichst langsam vor sich gehen zu lassen, wurde ein sogenannter »schwedischer Topf« benutzt, wie er schon mehrfach beschrieben ist; der den Topf enthaltende Holzkasten war noch einmal in einen grösseren Behälter mit Sägemehl eingestellt. Hierdurch wurde so grosse Isolation erzielt, dass die Abkühlung der Lösungen von ca. 90° auf 20° C. annähernd acht Tage in Anspruch nahm. In einzelnen Fällen, die jeweils bei den betreffenden Krystallbeschreibungen genannt werden sollen, wurden durch Temperaturschwankungen, durch Lösungsgenossen oder endlich durch besonders langsames, Monate währendes, Verdunsten flächenreichere Ausbildungen erhalten, in anderen Fällen durch Krystallisation unter vermindertem Drucke oder durch Ueberschichten einer Lösung mit einer nicht lösenden, aber sich mit dem Lösungsmittel mischenden Flüssig-

1) Zeitschr. f. Kryst. 22, 497.

keit, messbare Krystalle erzielt. Da viele der angeführten Verbindungen nur sehr schwer in brauchbaren Krystallen zu erhalten sind, so bildeten diese zeitraubenden Krystallisationsversuche einen Haupttheil der vorliegenden Arbeit.

Harnstoff $CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 132° C.

Krystalle von Harnstoff wurden von Werther[1]) und K. Schmidt[2]) approximativ gemessen, dann von Schabus[3]) genauer bestimmt. Schabus macht folgende Angaben:

»Tetragonal. $a : c = 1 : 0{,}8345$.

Hemiëdrisch, {110} mit tetragonalem Sphenoid combinirt, selten mit der Basis.

$$\begin{aligned}(111) : (110) &= 39^0\,59'\\(111) : (\bar{1}\bar{1}1) &\quad 100\;\;2\\(110) : (1\bar{1}0) &\quad 90\;\;0\end{aligned}$$

Meist säulenförmig, selten sphenoidisch. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach {110}, weniger vollkommen nach {001}.«

Rammelsberg[4]) giebt die Messung Werther's:

$$(111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 98^0\,0',$$

die Doppelbrechung als positiv, Spaltbarkeit wie oben, die Dichte = 1,30 nach Boedecker[5]), = 1,34 nach Proust, = 1,323 nach Schroeder[6]), {111} erscheine als Tetraëder, ausserdem seien die Krystalle insofern hemimorph, als die Endfläche {001} nur an einem Ende vorkomme.

Lehmann[7]) giebt an, mikroskopische Krystalle am besten aus einer Mischung von Alkohol mit Benzol oder Anilin erhalten zu haben. Dieses Lösungsmittel fand ich geeignet, um auch grössere, messbare Krystalle zu züchten, und zwar am besten durch Abkühlen der heiss gesättigten Lösung im schwedischen Topfe. Hierbei ergaben sich langprismatische Krystalle mit gut messbaren Endflächen.

Ich fand:

$$m : o = (110) : (111) = 40^0\,19' \quad \text{und daraus}$$
$$a : c = 1 : 0{,}8333.$$

---

1) Journ. f. prakt. Chem. **35**, 51.
2) Säfte des thier. Organismus, Leipzig 1846.
3) Krystallgestalten, Wien 1855, 28.
4) Kryst.-phys. Chem., Leipzig 1882, 305.
5) Journ. f. prakt. Chem. 1860, 17.
6) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 562.
7) Zeitschr. f. Kryst. **6**, 584.

Es trat immer nur die Combination von Prisma und Bisphenoid auf, welche Fig. 2 zeigt. Die Basis habe ich nicht beobachtet.

Spaltbarkeit und Doppelbrechung wie oben.

Fig. 2.

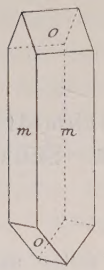
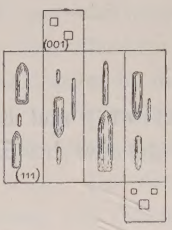


Fig. 3.



Um die bis jetzt unbeantwortete Frage zu entscheiden, ob die Substanz in der skalenoëdrischen (sphenoidisch-hemiëdrischen) oder in der bisphenoidischen (sphenoidisch-tetartoëdrischen) Klasse des tetragonalen Systems krystallisirt, wurden auf dem Prisma und auf Spaltflächen nach der Basis durch kurzes Eintauchen in eine ungesättigte alkoholische Harnstofflösung Aetzfiguren erzeugt. Fig. 3 veranschaulicht die dabei entstandenen Gebilde. Die Figuren auf der Basis waren nur sehr schwach angedeutet, so dass nicht entschieden werden konnte, ob die Kanten der kleinen Quadrate ungleichwerthig sind. Dagegen zeigen die Figuren auf den Prismenflächen sehr deutlich Symmetrie nach den dazu senkrechten Prismenflächen (d. h. auf (110) Symmetrie nach ($1\bar{1}0$)) und abwechselnde Ungleichwerthigkeit in der Richtung der c-Axe.

Die Zugehörigkeit des Harnstoffes zur sphenoidisch-hemiëdrischen Klasse scheint hierdurch festgestellt.

Die Aetzfiguren auf {110} entstehen auch durch Eintauchen in Wasser während 3—5 Secunden.

Dichte = 1,335. Molekularvolum = 44,94.

Topische Axen: $\chi = \psi : \omega = 3{,}7782 : 3{,}1484$.

Methylharnstoff $CO\begin{matrix}NHCH_3\\NH_2\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 102° C.

Dieselben Formen entstehen beim Verdunsten der wässerigen wie der alkoholischen Lösung. Löslich auch in Amylalkohol, Acetessigester, Methylalkohol; unlöslich in Benzol, Ligroïn, Aether.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}9904 : 1 : 1{,}2127$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$.

		Beobachtet:	Berechnet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	*89° 27′	—
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1)$	*100 59	—
$q : m$	$= (011) : (110)$	57 12	57° 7′

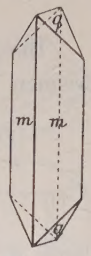
Krystalle (Fig. 4) klar durchsichtig, etwas hygroskopisch, mit gerundeten Kanten, nach der c-Axe verlängert, bis 12 mm lang.

Spaltbarkeit höchst vollkommen nach {110}, vollkommen nach {001}.

Die Ebene der optischen Axen ist die Basis, die erste Mittellinie parallel der a-Axe.

Der Austritt der Axen konnte nur auf den Prismenflächen beobachtet werden, da Versuche, Blättchen parallel {100} zu schleifen, wegen der Brüchigkeit der Krystalle resultatlos blieben. Nach Austritt aus {110} betrug der scheinbare Winkel der Axen in α-Monobromnaphtalin für Na-Licht:

Fig. 4.



$$2H_a = 52^0\,25'.$$

Doppelbrechung stark und negativ.

Dispersion stark, $\varrho > v$. Dichte = 1,204. Molekularvolum = 61,46.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 3{,}6765 : 3{,}7134 : 4{,}5025$.

a-a-Dimethylharnstoff $CO\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 180° C.

Dargestellt nach Analogie der Wöhler'schen Harnstoffsynthese. Die Substanz krystallisirte sowohl beim Verdunsten der Lösungen in Alkohol oder Chloroform, als auch beim Erkalten derselben heiss gesättigten Lösungsmittel immer nur mit {001}, {110} und {100}. Die flächenreicheren Krystalle wurden schliesslich erhalten beim ausserordentlich langsamen, 4—5 Monate dauernden Verdunsten einer Lösung in Chloroform, dann auch beim raschen Verdunsten einer gleichen Lösung, die aber ausserdem den analogen Diphenylharnstoff enthielt und in der Absicht angesetzt war, eine isomorphe Mischung zu erzielen, worauf später noch zurückzukommen sein wird. Borax als Lösungsgenosse in Wasser übte keinerlei Wirkung auf die einfache Krystallform aus.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}2095 : 1 : 1{,}7064$; $\beta = 93^0\,52\frac{1}{2}'$.

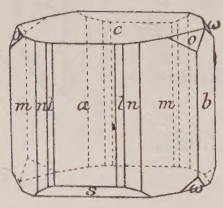
Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$, $s\{\bar{1}02\}$, $n\{210\}$, $l\{810\}$, $o\{122\}$. Nur an einem Krystalle beobachtet: $\omega\{\bar{1}22\}$.

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : c$	$= (100) : (001)$	$= *86^0\ 7\frac{1}{2}'$	—
$c : o$	$= (001) : (122)$	$*60\ 22$	—
$o : o$	$= (122) : (1\bar{2}2)$	$*73\ 2$	—
$a : m$	$= (100) : (110)$	$50\ 20\frac{1}{2}$	$50^0\,20\frac{1}{2}'$
$c : m$	$= (001) : (110)$	$87\ 34$	$87\ 32$
$c : m'$	$= (001) : (\bar{1}10)$	$92\ 26$	$92\ 28$
$a : n$	$= (100) : (210)$	$31\ 23$	$31\ 10$
$c : s$	$= (001) : (\bar{1}02)$	$36\ 30$	$36\ 28\frac{1}{2}$
$s : \omega$	$= (\bar{1}02) : (\bar{1}22)$	$46\ 58$	$46\ 53$
$a : l$	$= (100) : (810)$	$8\ 4$	$8\ 30$

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : s$	$= (\bar{1}00) : (\bar{1}02)$	$= 57^0 19'$	$57^0 24'$
$m : \omega$	$= (\bar{1}10) : (\bar{1}22)$	22 55	23 0
$a : \omega$	$= (\bar{1}00) : (\bar{1}22)$	—	43 52

Die Krystalle sind stark glasglänzend, bis 8 mm gross und zeigen die Prismen {210} und {810} nur sehr untergeordnet. Vorherrschend sind immer {001} und {100}. Fig. 5 stellt eine Combination aller beobachteten Flächen dar.

Fig. 5.



Spaltbarkeit höchst vollkommen nach {100}, deutlich nach {001}.

Die Ebene der optischen Axen ist {010}, die erste Mittellinie fast senkrecht auf {100}, entsprechend der ausgezeichneten Spaltbarkeit nach dieser Fläche. Man sieht im weissen Lichte bei dickeren Platten die Lemniscaten bis zu den Farben 15. Ordnung und darüber.

Im Adams'schen Apparate gemessen betrug der scheinbare Axenwinkel in Glas für

weisses Licht:	$2E =$	$53^0 7'$
Na- -		51 42
Tl- -		53 30

Die Dispersion ist also stark und geneigt.

Doppelbrechung kräftig und negativ.

Dichte = 1,255. Molekularvolum = 70,12.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 3{,}9203 : 3{,}2412 : 5{,}5309$.

a-b-Dimethylharnstoff $CO\begin{matrix}NHCH_3\\NHCH_3\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 102° C.

Die besten Krystalle wurden erhalten, als die Lösung in Chloroform mit Aether, in dem dieser Harnstoff weniger löslich ist, vorsichtig überschichtet und dann sich selbst überlassen wurde, und zwar im geschlossenen Gefässe, um die Verdunstung des Aethers zu verhindern. Weniger gute Krystalle schieden sich beim Verdunsten einer ätherischen Lösung in trockener Atmosphäre ab. In Wasser und in Alkohol äusserst leicht löslich.

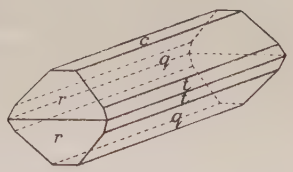
Rhombisch. $a : b : c = 0{,}4394 : 1 : 1{,}0600$.

Beobachtete Formen: $q\{011\}$, $r\{101\}$, $t\{021\}$, $c\{001\}$.

		Beobachtet:	Berechnet:
$c : q$	$= (001) : (011)$	$= *46^0 40\frac{1}{2}'$	—
$c : r$	$= (001) : (101)$	$*67\ 29\frac{1}{2}$	—
$c : t$	$= (001) : (021)$	64 43	64 45
$q : r$	$= (011) : (101)$	74 55	74 48
$t : r$	$= (021) : (101)$	—	80 36

Fig. 6 zeigt eine Combination der beobachteten Formen, unter denen q und r meist vorherrschen. Die Flächen dieser bis 2 mm grossen Kryställchen wurden an der Luft durch Anziehen von Feuchtigkeit sofort trübe, so dass die Messungen im Liebisch-Apparate mit Hülfe der Eingangs erwähnten Isolirungsvorrichtung ausgeführt werden mussten. Wegen der Umständlichkeit dieses Verfahrens konnten nur zwei Krystalle gemessen werden, deren Winkel aber gut übereinstimmten.

Fig. 6.



Die Krystalle spalten sehr vollkommen nach der Basis. Die Ebene der optischen Axen liegt parallel der a-Axe.

Dichte = 1,142. Molekularvolum = 77,06.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 2{,}4122 : 5{,}4898 : 5{,}8192$.

Trimethylharnstoff $CO\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NHCH_3\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 75° C.

Dargestellt durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Isocyansäuremethylester und von Dimethylamin unter Wasserausschluss.

Nach Wurtz[1]) muss vor der Darstellung dieses Esters durch Destillation eines Gemenges von $KCNO$ und KCH_3SO_4 das Cyanat frisch bereitet, das Sulfat von Krystallwasser befreit sein, um genügende Ausbeute zu geben.

Die Reaction vollzog sich indessen auch ganz gut mit käuflichem $KCNO$, das jetzt sehr rein zu haben ist, und käuflichem wasserfreiem KCH_3SO_4.

Es gelang mir nur einmal, messbare Krystalle dieses Harnstoffes zu erhalten, und zwar durch nicht zu langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung im Vacuum. Nach Messung eines Krystalles im Liebisch-Apparate waren die übrigen auch schon unbrauchbar geworden, und die Wiederholung des Krystallisationsversuches ergab nur Krustenbildung, trotzdem die Bedingungen möglichst ähnlich wie beim ersten Male gewählt waren. Daher waren auch die Fragen nach Spaltbarkeit und optischen Constanten nur sehr unvollständig zu beantworten.

Die Substanz ist so stark hygroskopisch, dass sie an der Luft in wenigen Secunden vollkommen zerfliesst.

Die oben beschriebene Isolirvorrichtung musste daher auch hier zur Uebertragung in den Liebisch-Apparat angewendet werden.

Monoklin. $a : b : c = 2{,}1369 : 1 : 1{,}8632$; $\beta = 99° 45'$.

---

1) Repert. chim. pure 1862, **4**, 199 und Ann. chim. phys. [3] **42**; **43**, 61.

Beobachtete Formen: $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$, $n\{350\}$.

Fig. 7.

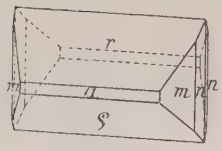


Fig. 7 zeigt die häufigste Combination dieser Formen, von denen {100} und {350} nur untergeordnet ausgebildet waren. An einigen wenigen Krystallen erschien auch eine vordere und eine hintere Hemipyramide, die nach den approximativen Messungen {112} und {$\bar{1}$12} gewesen sein dürften.

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : m$	$= (100) : (110) =$	*64° 36′	—
$m : \varrho$	$= (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	*75 37	—
$m : r$	$= (110) : (101)$	*71 51	—
$r : \varrho$	$= (101) : (\bar{1}01)$	81 57	82° 3′
$a : n$	$= (100) : (350)$	71 24	71 29
$c : m$	$= (001) : (110)$	—	85 50

Die Krystalle spalten nach einer der Hemidomenflächen. Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene.

Dichte = 1,19. Molekularvolum = 85,71.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 5{,}9735 : 2{,}7954 : 5{,}2084$.

Phenylharnstoff $CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 144½° C.

Krystalle dieser Substanz wurden von Arzruni [1]) wie folgt beschrieben:

»Monoklin. $a : b : c = 1{,}291 : 1 : 0{,}368$; $\beta = 94° 20′$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $d\{101\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $n\{120\}$.

Krystalle tafelartig ausgebildet durch Vorherrschen von a und nach derselben Fläche sehr vollkommen spaltbar.

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : m$	$= (100) : (110) =$	*52° 8′	—
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}10)$	75 59	75° 44′
$a : d$	$= (100) : (101)$	*70 15	—
$a : c$	$= (100) : (001)$	*85 40	—
$c : d$	$= (001) : (101)$	15 9	15 25
$n : n$	$= (120) : (\bar{1}20)$	42 37	42 30
$n : m$	$= (120) : (110)$	16 12	16 37
$n : d$	$= (120) : (101)$	68 21	68 45

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie bildet mit der Normalen zu (100) 12° (rothes Glas) und 11°

1) Pogg. Ann. **152**, 284.

(blaues Glas). Damit übereinstimmend sind die Erscheinungen der horizontalen Dispersion ziemlich schwach, diejenige der Axen ist stärker und zwar $\varrho > v$.

Scheinbarer Axenwinkel in Luft:

für *Li*-Licht $2E = 76^0 29'$
- *Na*- - $= 75\ 26$ «.

Leider macht Arzruni keine Angaben, wie seine Krystalle erhalten wurden.

Ich bekam beim Erkalten der wässerigen oder alkoholischen Lösung im schwedischen Topfe oder beim Verdunsten derselben stets nur die in Fig. 8 dargestellte Combination von *m*, *n*, *a* und *r* (einer Fläche, die Arzruni nicht angiebt). Bei den aus Wasser abgeschiedenen Krystallen fehlte *a* ganz oder fast ganz, während aus Alkohol nach dieser Fläche dünntafelige Individuen entstanden. Blieben die letzteren einige Wochen im Contact mit der Mutterlauge kleinen Temperaturschwankungen ausgesetzt, wie sie im Sommer der Wechsel von Tag und Nacht veranlasst, so bildeten sich vereinzelt auch die Hemidomen *d* und ϱ, *d* übrigens mit beträchtlich von dem Arzruni'schen Werthe abweichendem Winkel zu *a*. Diese Combination zeigt Fig. 9. Die Arzruni'sche Fläche *c* konnte ich in keinem Falle beobachten.

Fig. 8.

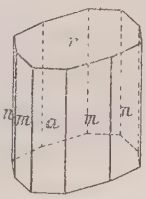
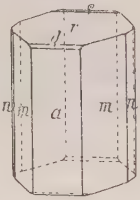


Fig. 9.



Die Berechnung von β ergiebt nun, wenn man *r* und ϱ als $\{101\}$ und $\{\bar{1}01\}$ annimmt, sehr nahe die von Arzruni gefundene Grösse. Die *c*-Axe wird dann allerdings bedeutend kleiner, aber es ergeben sich für alle in der Hemidomenzone beobachteten Flächen rationale Werthe, was bei der Arzruni'schen Stellung weder für ϱ, noch für die regelmässig von mir beobachtete und meist vorherrschende Fläche *r* der Fall ist. Hierdurch dürfte meine von der Arzruni'schen abweichende Stellung gerechtfertigt erscheinen. Ich fand:

$$a : b : c = 1{,}3082 : 1 : 0{,}2121; \quad \beta = 94^0 7'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $n\{120\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $d\{503\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : n = (100) : (120)$	$= *69^0\ 2'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$52\ 33$	$52^0 32'$
$a : r = (100) : (101)$	$*76\ 48$	—
$a : \varrho = (100) : (\bar{1}01)$	$*95\ 31$	—
$r : n = (101) : (120)$	$85\ 25$	$85\ 19$
$r : m = (101) : (110)$	$82\ 3$	$82\ 1$
$a : d = (100) : (503)$	$71\ 27$	$71\ 4$

Vereinzelt wurden schlecht ausgebildete Zwillinge nach a beobachtet. Spaltbarkeit und optisches Verhalten wie oben.

Charakter der Doppelbrechung positiv. Dichte = 1,302. Molekularvolum = 104,45.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 9{,}4510 : 7{,}2279 : 1{,}5330$.

a-a-Diphenylharnstoff $CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NH_2\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 189° C.

Dargestellt durch Erwärmen von Diphenylcarbaminchlorid mit alkoholischem Ammoniak. Krystallisirt aus verdunstender alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur. In Wasser kaum löslich, etwas in kaltem, mehr in heissem Chloroform.

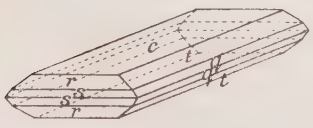
Rhombisch. $a : b : c = 0{,}9891 : 1 : 1{,}2221$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$, $s\{301\}$. Nur an einem Krystalle beobachtet: $t\{012\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : r = (001) : (101)$	$*50^0 57\frac{1}{2}'$	—
$c : q = (001) : (011)$	$*50\ 42\frac{1}{2}$	—
$q : r = (011) : (101)$	66 28	66° 30′
$c : s = (001) : (301)$	74 50	74 52
$c : t = (001) : (012)$	31 24	31 26
$q : s = (011) : (301)$	—	80 29
$t : r = (012) : (101)$	—	57 29
$t : s = (012) : (301)$	—	77 8

Die grösseren Krystalle getrübt durch Flüssigkeiteinschlüsse, die kleineren klar durchsichtig, glasglänzend. Nach der a-Axe verlängert, tafelig nach c (Fig. 10), zeigen sie s nur untergeordnet, t meist gar nicht ausgebildet. Sie spalten höchst vollkommen nach c, vollkommen nach $\{100\}$ und deutlich nach q.

Fig. 10.



Ebene der optischen Axen ist $\{100\}$, erste Mittellinie parallel der b-Axe. Eine Ebene senkrecht hierzu war wegen der brüchigen Beschaffenheit des Materials durch Schleifen nicht herstellbar, so dass der Axenaustritt auf den Flächen des Domas $\{011\}$ beobachtet werden musste.

Dabei ergab sich für Na-Licht in α-Monobromnaphtalin ein scheinbarer Axenwinkel von 43° 32′.

Charakter der Doppelbrechung positiv, Dispersion stark und zwar $v > \varrho$.

Dichte = 1,276. Molekularvolum = 166,14.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 5{,}1225 : 5{,}1344 : 6{,}3170$.

a-b-Diphenylharnstoff $CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 235° C.

Dargestellt durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenylharnstoff und Anilin auf ca. 180°, bis kein Entweichen von Ammoniak mehr zu bemerken. Die Krystalle wurden erhalten beim Abkühlen der heiss gesättigten alkoholischen Lösung. Wenig löslich in kaltem Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

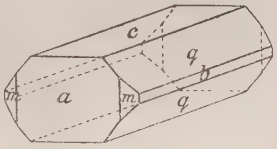
Rhombisch. $a : b : c = 0{,}8611 : 1 : 1{,}1165$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $q\{011\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : q = (001) : (011)$	*48° 9′	—
$a : m = (100) : (110)$	*40 44	—
$m : q = (110) : (011)$	60 54½	60° 55′

Die Krystalle, deren Habitus Fig. 11 zeigt, sind klar durchsichtig, bis 6 mm lang, nach der a-Axe verlängert und meist nur an einem Ende ausgebildet. Sie spalten höchst vollkommen nach b und q, vollkommen nach a. Die Ebene der optischen Axen ist $\{100\}$, erste Mittellinie ⊥ auf $\{001\}$, scheinbarer Axenwinkel in α-Monobromnaphtalin:

Fig. 11.



$$2H_a = 56°30' \text{ für } Na\text{-Licht.}$$

Doppelbrechung sehr stark und negativ.

Dispersion stark, $v > \varrho$. Dichte = 1,239. Molekularvolum = 171,10.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 4{,}8437 : 5{,}6250 : 6{,}2800$.

Triphenylharnstoff $CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NHC_6H_5\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 136° C.

Dargestellt durch Erhitzen einer Lösung von Diphenylcarbaminchlorid in Chloroform mit Anilin auf 130° C. Die besten Krystalle wurden erhalten beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung im schwedischen Topfe.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}3008 : 1 : 0{,}5406$; $\beta = 104°22'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $n\{320\}$, $o\{311\}$, $q\{011\}$, $s\{021\}$, $t\{012\}$. Nur an einem Krystalle beobachtet: $y\{\bar{3}02\}$, $m\{110\}$, $l\{310\}$, $\lambda\{570\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	*55° 17′	—
$a : q = (100) : (011)$	*77 18	—
$a : o = (100) : (311)$	*36 23	—
$o : o = (311) : (3\bar{1}1)$	32 43½	32° 46′
$s : s = (021) : (0\bar{2}1)$	92 32	92 40

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : n$	$= (100) : (320)$	$= 39^0\,58'$	$40^0\ 1'$
$q : o$	$= (011) : (311)$	$40\ 55$	$40\ 55$
$s : q$	$= (021) : (011)$	$18\ 38$	$18\ 41$
$a : s$	$= (100) : (021)$	$80\ 44\frac{1}{2}$	$80\ 7$
$y : a'$	$= (\bar{3}02) : (\bar{1}00)$	$68\ 37$	$68\ 48$
$t : t$	$= (012) : (0\bar{1}2)$	$29\ 17$	$29\ 20$
$q : t$	$= (011) : (012)$	$13\ 0$	$12\ 59$
$a : t$	$= (100) : (012)$	—	$76\ 7$
$a : m$	$= (100) : (110)$	$51\ 33$	$51\ 33$
$a : \lambda$	$= (100) : (\bar{5}70)$	$60\ 33$	$60\ 26$
$a : l$	$= (100) : (\bar{3}10)$	$22\ 42$	$22\ 46$

Fig. 12.

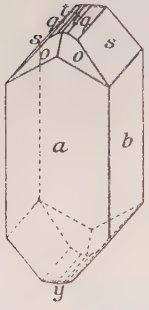
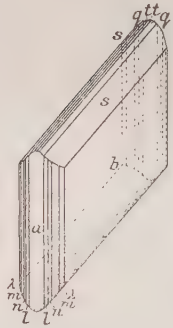


Fig. 13.



Die Krystalle (Fig. 12) sind langprismatisch nach der c-Axe; nur ganz zu Beginne der Krystallisation schieden sich einige wenige nach b tafelige Individuen aus, welche ganz verschiedenen Habitus aufweisen (Fig. 13). Während die erstgenannten Prismen meist nur {100}, {010}, {311}, {011} und {021}, ausnahmsweise auch {012}, {320} und {$\bar{3}$02} zeigen, fehlen bei den tafeligen Krystallen die Pyramide und das Hemidoma, wogegen zu den übrigen Flächen noch die Prismen {110}, {310} und {$\bar{5}$70} hinzutreten. Es scheint, dass diese zweite Ausbildung nur in der Wärme zu Stande kommt, denn schon bei Abkühlung der Lösung auf ca. 60°—70° C. machte sie dem Wachsthume des langprismatischen Typus Platz.

Spaltbarkeit höchst vollkommen nach a und b, vollkommen nach c.

Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene, die erste Mittellinie ungefähr senkrecht auf {001}. Der scheinbare Axenwinkel wurde an einem dünnen Spaltblättchen nach der Basis gefunden zu:

$$2H_a = 26^0\,26'$$ für Na-Licht in α-Monobromnaphtalin.

Doppelbrechung stark und negativ, Dispersion geneigt und nicht sehr gross. Dichte = 1,243. Molekularvolum = 231,70.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 9{,}0763 : 6{,}9818 : 3{,}7744$.

Tetraphenylharnstoff $CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 183° C.

Dargestellt durch Erhitzen von Diphenylcarbaminchlorid mit Diphenylamin und etwas Zinkstaub, umkrystallisirt aus Alkohol.

Die Krystalle wurden erhalten beim langsamen Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung.

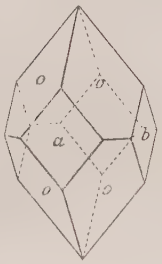
Rhombisch. $a : b : c = 0{,}9614 : 1 : 1{,}1964$.

Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$.

		Beobachtet:	Berechnet:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$=$	$*73^0 42\frac{1}{2}'$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$		$*77\ 11$	—
$o : o = (111) : (11\bar{1})$		$60\ \ 5$	$60^0 10'$
$(101) : (\bar{1}01)$		—	$102\ 28$
$(011) : (0\bar{1}1)$		—	$100\ 20$

Krystalle glasglänzend, schön gelb durchsichtig, regelmässig ausgebildet (Fig. 14), bis 5—6 mm gross.

Fig. 14.



Spaltbarkeit deutlich nach $\{001\}$ und $b\{010\}$.

Ebene der optischen Axen ist $\{100\}$, erste Mittellinie parallel der b-Axe.

Bei Na-Licht beträgt der scheinbare Axenwinkel in Glas (im Adams'schen Apparate gemessen):

$$2E = 72^0 40',$$

in α-Monobromnaphtalin der scheinbare spitze

$$2H_a = 56^0 54'$$

und der scheinbare stumpfe

$$2H_o = 110^0 8',$$

daraus der wahre Axenwinkel

$$2V_a \text{ für } Na\text{-Licht} = 60^0 20'.$$

Die Beobachtungen des spitzen Axenwinkels wurden an einem sehr dünnen, parallel $\{010\}$ geschliffenen Blättchen, die des stumpfen an einem Spaltblättchen nach $\{001\}$ gemacht.

Doppelbrechung stark und negativ.

Dichte $= 1{,}222$. Molekularvolum $= 297{,}87$.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 6{,}1280 : 6{,}3741 : 7{,}6259$.

Thioharnstoff $CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 172^0 C.

Krystalle dieses Körpers wurden von Hintze[1]) beschrieben; er fand jedoch nur die Formen $\{001\}$, $\{010\}$, $\{110\}$ daran ausgebildet und bestimmte das Axenverhältniss

1) Zeitschr. f. Kryst. **9**, 552.

$a : b = 0{,}71637 : 1$, rhombisch,

die Spaltbarkeit als ausgezeichnet nach {010}, die optische Axenebene parallel {010}, die erste Mittellinie parallel der Makrodiagonale, die Doppelbrechung als stark und negativ, den scheinbaren Axenwinkel an zwei verschiedenen Krystallen:

		I.	II.
für rothes Licht zu	$2E =$	72°16′	73°18′
- gelbes - -		69 54	70 59

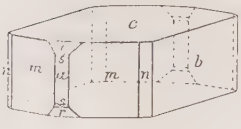
Ich erhielt nun bei einer grossen Anzahl von Krystallisationsversuchen, soviel ich auch deren Bedingungen variirte, immer nur die gleiche Combination, die Hintze beschreibt, die übrigens das Verhältniss der c-Axe aus einer höchst vollkommenen Spaltbarkeit nach {101} zu berechnen gestattet. Schliesslich gelang es indessen auch, die Bildung von Endflächen zu erzielen, als ich die Lösung in Methylalkohol mit Schwefelwasserstoff sättigte und sehr langsam verdunsten liess.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}7163 : 1 : 1{,}1155$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $n\{120\}$. Nur an einem Krystalle beobachtet: $s\{301\}$.

		Beobachtet:	Berechnet:	Hintze:
$a : m$	$= (100) : (110) =$	*35°37′	—	35°37′
$c : r$	$= (001) : (101)$	*57 18	—	—
$r : m$	$= (101) : (110)$	46 50	46°50′	—
$c : s$	$= (001) : (301)$	77 42	77 55	—
$a : n$	$= (100) : (120)$	55 15	55 5	—

Fig. 15.



Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle waren wasserhell, stark glasglänzend, die aus Wasser abgeschiedenen schön diamantglänzend und milchig undurchsichtig. Fig. 15 zeigt eine Combination aller Flächen, von denen indessen {101}, {301} und {120} nur untergeordnet auftreten.

Spaltbarkeit höchst vollkommen nach {010} und {101}.

Optisches Verhalten wie oben.

Lehmann[1]) vermuthet, dass Thiocarbamid dimorph sei, da es sich aus stark concentrirter heisser wässeriger Lösung in dünnen langen Prismen abscheide, die sehr rasch von den später erscheinenden kurzen, dicken Prismen aufgezehrt werden.

Diese Beobachtung konnte ich zwar nicht machen, fand aber die Vermuthung durch das Verhalten des geschmolzenen Körpers im polarisirten

1) Molekularphysik 1888, S. 603.

Lichte bestätigt. Dabei zeigt sich nämlich kurz nach der Erstarrung sehr deutlich die Erscheinung eines Wechsels der Interferenzfarben, und zwar zwei Mal rasch hinter einander, was also auf Trimorphie schliessen lässt.

Es gelang mir indessen nicht, eine dieser polymorphen Modificationen in messbaren Krystallen zu erhalten.

Die Dichte bestimmte Schroeder[1]) zu 1,406—1,450; ich fand dieselbe = 1,405. Molekularvolum = 54,09.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 2{,}9193 : 4{,}0756 : 4{,}5463$.

Phenylthioharnstoff $CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 154° C.

Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung bei Zimmertemperatur schieden sich klar durchsichtige, prismatische, rhombische Krystalle aus. Da indessen der analog aufgebaute Phenylharnstoff monoklin krystallisirt, so wurde Isodimorphie dieser beiden Körper vermuthet und versucht, die monosymmetrische Form des Phenylthioharnstoffs durch Aenderung der Krystallisationsbedingungen zu finden. Sie ergab sich auch beim Erkalten der heiss gesättigten wässerigen Lösung im schwedischen Topfe. Auf die erwartete Isomorphie konnte aber trotzdem, aus später anzuführenden Gründen, nicht geschlossen werden.

I. Rhombische Modification.

$$a : b : c = 0{,}5898 : 1 : 0{,}8201.$$

Beobachtete Formen: $q\{011\}$, $o\{112\}$, $t\{012\}$, $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $n\{120\}$, $r\{101\}$.

		Beobachtet:	Berechnet:
$o : o$	$= (112) : (11\bar{2}) =$	*102° 4′	—
$o : o$	$= (112) : (1\bar{1}2) =$	*37 16	—
$a : o$	$= (100) : (112) =$	57 17	57°14′
$b : t$	$= (010) : (012) =$	67 37	67 40
$b : q$	$= (010) : (011) =$	50 31	50 35
$c : r$	$= (001) : (101) =$	54 4	54 20
$b : n$	$= (010) : (120) =$	40 18	40 17
$o : n$	$= (112) : (120) =$	53 32	53 34
$n : r$	$= (120) : (101) =$	58 37	58 20
$q : n$	$= (011) : (120) =$	61 10	61 2
$t : n$	$= (012) : (120) =$	73 10	73 9
$q : o$	$= (011) : (112) =$	36 26	36 32

1) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 562; **13**, 1071.

		Beobachtet:	Berechnet:
$o : r = (112) : (101)$	=	26°39′	26°42′
$o : t = (112) : (012)$		32 45	32 48

Fig. 16.

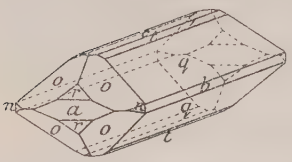


Fig. 16 zeigt die typische Ausbildung der kleineren Krystalle, die grösseren (bis 12 mm) sind tafelig nach {010}, stark nach der a-Axe verlängert und weisen als Endflächen keine Domen, sondern nur die Pyramide auf.

Sie sind klar durchsichtig, werden aber beim Erhitzen auf 110° undurchsichtig, indem sie anscheinend in die monokline Modification übergehen.

Beim Erkalten konnte der Vorgang im umgekehrten Sinne nicht beobachtet werden. Durch die Umwandlung bei 110° wird wohl auch erklärt, dass beide Modificationen denselben Schmelzpunkt (154°) zu haben scheinen.

Spaltbarkeit höchst vollkommen nach c und b.

Die Ebene der optischen Axen ist {001}, erste Mittellinie parallel der a-Axe; scheinbarer Axenwinkel, senkrecht zur zweiten Mittellinie an einem nach {010} tafeligen Krystalle in α-Monobromnaphtalin gemessen:

$$2H_o = 92°\,55'.$$

Doppelbrechung stark und negativ.

Dichte = 1,330. Molekularvolum = 114,3.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 3{,}6463 : 5{,}0698 : 6{,}1823$.

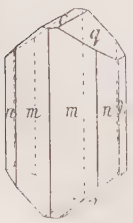
II. Monokline Modification.

$$a : b : c = 0{,}5697 : 1 : 0{,}7472; \quad \beta = 93°\,46'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$, $n\{120\}$, $c\{001\}$. Nur an einem Krystalle beobachtet: $r\{\bar{1}01\}$.

		Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	=	*59°13½′	—
$c : q = (001) : (011)$		*36 42½	—
$m : q = (110) : (011)$		70 2½	69°59′
$m' : q = (\bar{1}10) : (011)$		*75 33	—
$m' : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$		47 18	47 17
$r : q = (\bar{1}01) : (011)$		63 3	62 44
$n : n = (120) : (1\bar{2}0)$		97 20	97 20
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$		—	55 4

Fig. 17.



Krystalle milchig trübe in Folge von Feuchtigkeitseinschlüssen, langprismatisch nach der c-Axe, Basis meist nur untergeordnet.

Fig. 17 zeigt den gewöhnlichen Habitus.

Spaltbarkeit vollkommen nach m und c.

Die Undurchsichtigkeit machte die Bestimmung der optischen Constanten unmöglich. Dünne Spaltblättchen nach der Basis, zu welcher die Ebene der optischen Axen senkrecht zu sein scheint, waren wegen der Brüchigkeit des mit vielen Hohlräumen krystallisirten Materials leider nicht erhältlich.

Dichte = 1,339. Molekularvolum = 113,52.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 3{,}6696 : 6{,}4412 : 4{,}8129$.

Thiocarbanilid $CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 153° C.

Die Krystalle wurden erhalten beim Verdunsten der Lösung in Aceton, bessere beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung im schwedischen Topfe. Ich fand durch meine Messungen die folgenden Angaben Arzruni's[1]) bestätigt:

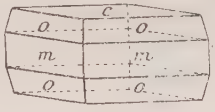
Rhombisch. $a : b : c = 0{,}7150 : 1 : 3{,}2597$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= *71^0\ 8'$	—
$o : c = (111) : (001)$	$*79\ 53$	—
$m : o = (110) : (111)$	$40\ 7$	$40^0\ 8'$

Fig. 18 zeigt den gewöhnlichen Typus, häufig fehlt {111} ganz. Sehr vollkommen spaltbar nach *c*. Ebene der optischen Axen ist {100}. Scheinbarer Axenwinkel, in Mandelöl bestimmt mit einem Spaltblättchen parallel {001}, war für

Fig. 18.



Li-Licht	$96^0\ 10\frac{1}{2}'$
Na- -	95 40
Tl- -	95 7

Die optischen Angaben wurden von mir nicht nachgeprüft, dagegen bestimmte ich die Doppelbrechung als positiv und fand eine zweite, minder vollkommene Spaltbarkeit nach {010}.

Dichte = 1,318, (Schroeder[2]) 1,3205). Molekularvolum = 172,98.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 3{,}0048 : 4{,}2025 : 13{,}6990$.

a-b-Phenylmenthylsulfoharnstoff $CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_{10}H_{19}\end{matrix}$.

Schmelzpunkt 178,5°—179° C.

Tuttle[3]) erhielt kleine diamantglänzende Krystalle dieses Körpers aus einer Lösung von Methylalkohol und beschrieb sie folgendermassen:

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1886, **19**, 1821.

2) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1613.

3) N. Jahrb. f. Min., Geol. etc. 1894—1895, Beil.-Bd. **9**, 451. Ref. Ztschr. f. Kr. **27**, 529.

»Tetragonal. $a : c = 1 : 3{,}1419$.

Beobachtete Formen: {111}, {101}, {201}, {001}.

	Gemessen:	Berechnet:
$(111) : (001)$	$= *77^{0}19'$	—
$(111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$154\ 40\frac{1}{2}'$	$154^{0}38'$
$(101) : (001)$	$72\ 21\frac{1}{2}$	$72\ 20\frac{3}{4}$
$(201) : (001)$	$81\ 2\frac{1}{2}$	$80\ 57\frac{1}{4}$
$(111) : (11\bar{1})$	$25\ 20\frac{1}{4}$	$25\ 22$

Neben einander treten auf pyramidal ausgebildete Krystalle, an denen {111} vorherrscht, und dünne, nach {001} tafelförmige Krystalle. Die Pyramiden {101} und {201} fehlen an der Mehrzahl der Krystalle. Häufig ist {111} parallel zur Basis gestreift.

Sehr vollkommen spaltbar nach der Basis, minder vollkommen nach {110} und {100}.

Charakter der Doppelbrechung negativ.«

Da hiernach die Klasse des tetragonalen Systems, in welcher die Substanz krystallisirt, nicht näher bestimmt werden kann, so versuchte ich, flächenreichere Krystalle zu züchten, indem ich die Lösung in Methylalkohol mit Schwefelwasserstoff sättigte und sehr langsam bei Zimmertemperatur verdunsten liess. Dabei bildeten sich zu Anfang nach der Basis tafelige Krystalle (Fig. 20), die einige Formen mehr als Tuttle's Krystalle zeigen, an denen indessen die primäre Pyramide *o* meist ganz fehlt, nach einiger Zeit traten mehr spitzpyramidale Formen auf, die meist nur die primäre Pyramide und untergeordnet die Basis zeigen (Fig. 19).

Fig. 19.

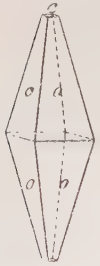
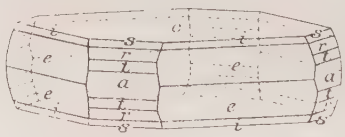


Fig. 20.



Nach den geometrischen Eigenschaften erscheinen die Krystalle vollkommen tetragonal, nach den optischen indessen pseudotetragonal. Ich fand:

$$a : c = 1 : 3{,}1548.$$

Beobachtete Formen: *o*{111}, *c*{001}, *a*{100}, *r*{101}, *t*{201}, *s*{102}, *e*{221}, *i*{223}.

	Beobachtet:	Berechnet:
$o : o = (111) : (11\bar{1})$	$= *25^{0}16'$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	$87\ 15$	$87^{0}16'$
$c : r = (001) : (101)$	$72\ 26$	$72\ 25$
$c : t = (001) : (201)$	$81\ 0$	$81\ 0$

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : s = (001) : (102)$	$= 57^0 28'$	$57^0 38'$
$c : i = (001) : (223)$	$66\ \ 4$	$65\ 51$
$c : e = (001) : (221)$	$71\ 26$	$71\ 25$

Spaltbarkeit wie oben.

Im parallelen polarisirten Lichte erscheinen die Tafeln nach {001}, auf dieser Fläche liegend, in jeder Stellung aufgehellt, sowohl im weissen, als im *Li*-, *Na*- oder *Tl*-Lichte. Diese Erscheinung ist indessen durch Circularpolarisation nicht zu erklären, da im convergenten polarisirten Lichte ein anscheinend einaxiges Axenbild entsteht, dessen Mitte vollkommen von dem schwarzen Kreuz ausgefüllt wird, wenn die Kanten $(001) : (111)$ parallel den Schwingungsrichtungen des Nicols sind. Dreht man aber um 45^0, so wird das Bild deutlich zweiaxig und zeigt einen Abstand zwischen den beiden Hyperbeln von ca. $3^0 20'$ (im Adams'schen Apparate gemessen) und zwar ohne messbare Differenz für *Li*-, *Na*- oder *Tl*-Licht.

Durch diese Zweiaxigkeit erklärt sich wohl das eigenthümliche Verhalten im parallelen Lichte, wenn man annimmt, dass die konische Refraction der optischen Axen sehr stark ist und dadurch die Aufhellung des Gesichtsfeldes bewirkt.

Aus den neu aufgefundenen Formen lässt sich nun die Frage nach der Klasse des Krystallsystems auch nicht entscheiden, weshalb versucht wurde, durch Aetzfiguren einen Aufschluss darüber zu erhalten. Jedoch war auch dieser Versuch resultatlos: die Aetzfiguren zeigen dieselben pseudotetragonalen Formen, wie die beobachten Krystallformen, lassen also unentschieden, ob die Substanz, falls sie überhaupt tetragonal ist, der holoëdrischen (ditetragonal-bipyramidalen) oder der pyramidal-hemiëdrischen (bipyramidalen) oder der trapezoëdrischen Klasse angehört. Fig. 21 zeigt die durch Alkohol, Methylalkohol, Acetessigester oder Chloroform, Fig. 22 die durch Toluol erzeugten Figuren auf der Basis.

Fig. 21.

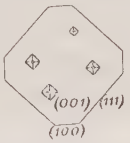


Fig. 22.

Dichte $= 1{,}105$. Molekularvolum $= 247{,}97$.

Topische Axen: $\chi = \psi : \omega = 4{,}2836 : 13{,}514$.

Zur Vergleichung reihe ich hier noch die Daten über zwei monosubstituirte und einen disubstituirten Thioharnstoff an, die bereits bekannt sind. Leider fehlt bei diesen die Bestimmung des specifischen Gewichtes, so dass ihre topischen Axenverhältnisse nicht berechnet werden konnten.

Propylthioharnstoff[1] $CS\begin{matrix}NHC_3H_7\\NH_2\end{matrix}$.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}3642 : 1 : 1{,}1669$; $\beta = 123^0\,39'$.

Beobachtete Formen: {001}, {110}, selten und vereinzelt {111}. Tafeln nach der Basis.

$(110) : (001) = 68^0\,31'$
$(110) : (\bar{1}10) \quad 82\ 44$
$(111) : (001) \quad 39\ 15$

Wasserhell, glasglänzend. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch die Basis tritt eine optische Axe aus, die im spitzen Winkel β verläuft.

Amylthioharnstoff[2] $CS\begin{matrix}NHC_5H_{11}\\NH_2\end{matrix}$.

Monoklin. $a : b : c = 1{,}1443 : 1 : 0{,}8421$; $\beta = 116^0\,24'\,40''$.

Beobachtete Formen: {001}, {110}, {111}, {053}.

Habitus flach tafelartig nach der Basis mit vollkommener Spaltbarkeit nach dieser Fläche und einer weniger vollkommenen nach {110}.

	Beobachtet:	Berechnet:
$(001) : (\bar{1}11)$	$= *49^0\ 4'$	—
$(110) : (001)$	$*71\ 54$	—
$(111) : (\bar{1}11)$	$*69\ 19$	—
$(111) : (110)$	$23\ 2$	$22^0\,51'$
$(110) : (1\bar{1}0)$	$91\ 29$	$91\ 23$
$(053) : (001)$	$54\ 15$	$54\ 32$
$(053) : (053)$	$108\ 30$	$109\ 3$

Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch die Platten parallel der Basis sowohl in Luft als in Oel nur eine optische Axe sichtbar, die andere demnach nahezu in der Ebene der Platte.

Diparatolylthioharnstoff[3] $CS(NHC_6H_4CH_3)_2$.

Rhombisch. $a : b : c = 0{,}8393 : 1 : 0{,}6173$.

Beobachtete Formen: {110}, {111}, {100}.

	Beobachtet:	Berechnet:
$(111) : (1\bar{1}1)$	$= *52^0\,53'$	—
$(111) : (\bar{1}11)$	$63\ 59$	$64^0\ 5'$
$(111) : (110)$	$46\ 9$	$46\ 10$
$(110) : (1\bar{1}0)$	$*80\ 1$	—

1) Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. **21**, 393.
2) Arzruni, Pogg. Ann. **152**, 285.
3) Levin, Zeitschr. f. Kryst. **7**, 519.

Keine deutliche Spaltbarkeit, optische Axenebene {001}, *b* erste Mittellinie, durch die Prismenflächen tritt je eine Axe aus.

Beziehungen zwischen den untersuchten Körpern.

Mischkrystalle.

Zunächst wurde versucht, isomorphe Mischungen zu erhalten einerseits zwischen Harnstoffen und den entsprechenden Thioharnstoffen, andererseits zwischen den Methyl- und den entsprechenden Phenylderivaten. In wechselnden Mengen wurden angesetzt:

1) Harnstoff und Thioharnstoff.
2) Phenylharnstoff und Phenylthioharnstoff.
3) Symmetrischer Diphenylharnstoff und Thiocarbanilid.
4) Asymmetrischer Dimethyl- und asymmetrischer Diphenylharnstoff.
5) Methylharnstoff und Phenylharnstoff.

Das Ergebniss war in allen Fällen negativ, die Substanzen krystallisirten nicht in Mischkrystallen, sondern immer getrennt aus. Für Harnstoff und Thioharnstoff wurde dies auch bereits von Fock[1]) beobachtet.

Der Einfluss des asymmetrischen Diphenylharnstoffs auf den Habitus seines Lösungsgenossen ist bereits bei der Beschreibung des asymmetrischen Dimethylharnstoffs erwähnt worden. Analoge Fälle wurden bei diesen Versuchen indessen nicht mehr beobachtet.

Vergleichung der Symmetrieverhältnisse.

Vergleicht man die beschriebenen Formen mit der chemischen Zusammensetzung, so fällt zunächst ins Auge, wie stark die Symmetrieverhältnisse sich bei Eintritt der verschiedenen Radicale in das Harnstoffmolekül verändern. Der tetragonale Harnstoff wird durch die erste eintretende Methylgruppe rhombisch, durch die zweite, an dasselbe Stickstoffatom tretende, monoklin. Tritt die zweite Gruppe an das andere Stickstoffatom, so bleibt die grössere Symmetrie gewahrt: der Körper ist rhombisch. Der Eintritt der dritten Gruppe verringert die Symmetrie wieder bedeutend. Leider kann der Einfluss einer vierten Gruppe nicht constatirt werden, da Tetramethylharnstoff flüssig ist.

Aehnlich sind die Wirkungen, welche die Phenylgruppe als Substituent hervorbringt, wenn man vom asymmetrischen Diphenylharnstoff absieht, der eine Ausnahme in der Reihe zu bilden scheint; er krystallisirt nicht monoklin, wie nach dem entsprechenden Methylderivate zu erwarten wäre, sondern

1) Zeitschr. f. Kryst. **28**, 384.

rhombisch und sogar pseudotetragonal. Die Reihe wird hier vervollständigt durch das Tetrasubstitutionsproduct, bei welchem der symmetrische Bau des Moleküls in der pseudotetragonalen Krystallform zum Ausdruck kommt.

Mit der genannten Ausnahme, der möglicherweise eine Dimorphie zu Grunde liegt, dürften diese Reihen zeigen, dass ungleiche Belastung der beiden Stickstoffatome des Harnstoffs die Symmetrie erniedrigt, gleichmässige Belastung sie erhöht.

Aehnliches scheint für die betrachteten Thioharnstoffe zu gelten, hier mit Ausnahme des Phenylmenthylthioharnstoffs, in welchem das besonders grosse Kampherradical für die Symmetrie des Ganzen bestimmend sein mag.

Vielleicht ist dieses Uebergewicht der schweren Substitutionsgruppen über die ursprüngliche Structur des Carbamids auch im genannten asymmetrischen Diphenylharnstoff der Grund der unerwartet hohen Symmetrie, für welche Anschauung aus der Betrachtung der topischen Axenverhältnisse noch eine Stütze erwachsen dürfte.

Die Wirkung der Substitution des Sauerstoffs durch Schwefel ist sehr bedeutend. Die beiden Elemente vermögen sich in den untersuchten Fällen nicht isomorph zu vertreten. Die Phenylderivate des Harnstoffs und des Thioharnstoffs, soweit sie in dieser Arbeit betrachtet werden konnten, krystallisiren zwar noch jeweils im gleichen System, zeigen aber in ihren Winkelverhältnissen und im ganzen Habitus tiefgehende Unterschiede. Dass aber nicht etwa Isodimorphie zwischen zweien dieser Körper vorliegt, scheint durch ihr Unvermögen, Mischkrystalle zu bilden, erwiesen zu sein.

Vergleichung der Winkel.

Die ausserordentliche Aehnlichkeit der Winkel, welche man an Reihen von isomorphen Salzen kennt, wird bei den vorliegenden morphotropen Verbindungen, die so grosse Unterschiede in ihrer Zusammensetzung aufweisen, naturgemäss nicht erwartet werden dürfen. Es wird vielmehr schon bemerkenswerth erscheinen, wenn, wie es hier der Fall ist, eine Annäherung an einen bestimmten Winkel bei der Mehrzahl der Verbindungen wiederkehrt. Dieser Winkel ist bei den schwefelfreien Harnstoffen ungefähr 100—102°.

Es bilden nämlich

	die Flächen:	einen Winkel von:
bei $CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$	$(111):(\bar{1}\bar{1}1)$	99° 22′
- $CO\begin{matrix}NHCH_3\\NH_2\end{matrix}$	$(011):(0\bar{1}1)$	100 59
- $CO\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}$	$(110):(1\bar{1}0)$	100 41

		die Flächen:	einen Winkel von
bei	$CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NH_2\end{matrix}$	$(011):(0\bar{1}1)$	101°25′
-	-	$(101):(\bar{1}01)$	101 55
-	$CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NHC_6H_5\end{matrix}$	$(320):(\bar{3}20)$	100 4
-	$CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}$	$(011):(0\bar{1}1)$	100 20

Die Annäherung ist zwar in einzelnen Fällen nicht sehr gross, aber im Ganzen doch unzweifelhaft vorhanden.

Vielleicht dürfen auch die folgenden Harnstoffe mit etwas stärker abweichenden Winkeln der Reihe angefügt werden:

$CO\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NHCH_3\end{matrix}$	$(101):(\bar{1}01)$	98° 3′
$CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$	$(110):(1\bar{1}0)$	104 16
$CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$	$(110):(\bar{1}10)$	98 32
$CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}$	$(101):(\bar{1}01)$	102 28

Bei den Thioharnstoffen scheint ein Winkel von ca. 108°—109° am häufigsten wiederzukehren, nämlich

			zwischen	ein Winkel von:
bei	$CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$		$(110):(\bar{1}10)$	108°46′
-	$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$	rhomb.	$(101):(\bar{1}01)$	108 8
-	$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$		$(110):(\bar{1}10)$	108 52
-	$CS\begin{matrix}NHC_5H_{11}\\NH_2\end{matrix}$		$(053):(0\bar{5}3)$	108 30

woran vielleicht

	$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$	monokl.	$(011):(0\bar{1}1)$	106°35′

angereiht werden darf.

Bei einigen Thioharnstoffen kehrt auch der Winkel von ca. 100° wieder, wie bei

bei	$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$	rhomb.	$(011):(01\bar{1})$	101° 2′
-	$CS\begin{matrix}NHC_3H_7\\NH_2\end{matrix}$		$(110):(1\bar{1}0)$	97 16

bei $CS\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\NHC_6H_4CH_3\end{matrix}$ $(110):(\bar{1}10)$ $99^0\,59'$

Diese Vergleichung wird immerhin gewisse Aehnlichkeiten in der Structur dieser Körper wahrscheinlich machen, welche als durch den Bau des ursprünglichen Carbamidmoleküls bedingt zu denken wären.

Dazu ist bei fast allen Spaltbarkeit nach zwei Flächen vorhanden, die sich unter 90^0 oder annähernd 90^0 schneiden, was wiederum lebhaft an die Structur des einfachen Carbamids erinnert.

Topische Axenverhältnisse.

Da die Axenverhältnisse zweier Substanzen wegen der willkürlichen Wahl der Einheit, auf die sie sich bei jeder einzelnen beziehen, nicht mit einander verglichen werden können, hat Muthmann[1]) in seiner Arbeit »Beiträge zur Volumtheorie der krystallisirten Körper« bekanntlich versucht, eine Einheit zu finden, die diese Vergleichung, zunächst wenigstens für isomorphe Körper, ermöglicht. Indem er das Molekularvolum, d. h. den Quotienten der Dichte in das Molekulargewicht, als das Volum des kleinsten Krystallelementes annimmt und sich dieses Volum räumlich als ein Elementarparallelepiped des der Substanz angehörenden Raumgitters vorstellt, indem er ferner das Längenverhältniss der Kanten dieses Elementarparallelepipeds gleich dem der krystallographischen Axen setzt, findet er die sogenannten »topischen Axen«.

Die Einheit, welche ihnen zu Grunde liegt, wäre also zu definiren als die Kantenlänge eines kubischen Elementarparallelepipeds, das einer Substanz vom Molekularvolum 1 angehört.

Angenommen wird nun ferner, dass die kleinsten Krystallelemente der zu vergleichenden Substanzen aus gleich viel chemischen Molekülen bestehen müssen, wie man es in isomorphen Reihen vermuthen dürfe. Erachtet man die gemachten Voraussetzungen für zulässig, so kann man also die topischen Axen zweier isomorpher Substanzen direct mit einander vergleichen. Und in der That ermuthigen die wenigen bis jetzt bekannt gewordenen Resultate derartiger Untersuchungen entschieden zu weiterer Anwendung der Muthmann'schen Theorie. Sie ist indessen von ihrem Urheber und den Forschern, die sich bisher damit beschäftigt haben, lediglich zum Studium von isomorphen Reihen verwendet worden, eine Beschränkung, die ihren Grund in der Hypothese hat, dass das kleinste Krystallelement bei verschiedenen, nicht isomorphen Körpern im Allgemeinen auch aus einer verschieden grossen Anzahl von chemischen Molekülen aufgebaut sei.

Da man hierüber nun gar nichts Bestimmtes aussagen kann, da viel-

1) Zeitschr. f. Kryst. **22**, 497.

mehr die Annahme von Krystallelementen, die aus einfachen chemischen Molekeln bestehen, einstweilen eben so viel Berechtigung haben dürfte, wie die obengenannte, so möge es erlaubt sein, von dieser Zusammensetzung der Krystallelemente vorerst ganz abzusehen und den Versuch zu machen, die Betrachtung der topischen Axen auf die vorliegende Gruppe von Körpern auszudehnen, die im Verhältniss der Morphotropie zu einander stehen.

Die zur Berechnung der topischen Axen monokliner und rhombischer Krystalle gebrauchten Formeln[1]) sind:

$$\chi = \sqrt[3]{\frac{Ma^2}{d \cdot c \cdot \sin\beta}}$$

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{M}{d \cdot a \cdot c \cdot \sin\beta}}$$

$$\omega = \sqrt[3]{\frac{Mc^2}{d \cdot a \cdot \sin\beta}},$$

worin M das Molekulargewicht, d die Dichte, a, c und β die krystallographischen Constanten bedeuten ($\sin\beta$ im rhombischen System $= 1$).

Für die hier betrachteten Harnstoffderivate ergeben sich bei Anwendung dieser Formeln die bereits angeführten Werthe für die topischen Axen, von denen einige zur Erleichterung der Vergleichung hier zusammengestellt werden sollen.

Methylreihe.

	System:	$V = \frac{M}{d}$	χ	ψ	ω
$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$	Tetragonal	44,94	3,7782	3,7782	3,1484
$CO\begin{matrix}NHCH_3\\NH_2\end{matrix}$	Rhombisch	61,46	3,6765	3,7134	4,5025
$CO\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}$	Monoklin	70,12	3,9203	3,2412	5,5309
$CO\begin{matrix}NHCH_3\\NHCH_3\end{matrix}$	Rhombisch	77,06	5,4898	2,4122	5,8192
$CO\begin{matrix}NHCH_3\\N(CH_3)_2\end{matrix}$	Monoklin	85,71	5,2084	2,7954	5,9735

1) Für das monokline System gegeben von Tutton, Zeitschr. f. Kryst. **24**, 1; für sämmtliche Systeme abgeleitet von Kraus und Mez, ebenda **34**, 389. Zu letzterer Notiz sei nachträglich bemerkt, dass inzwischen Herr F. Becke die Redaction dieser Zeitschrift darauf aufmerksam gemacht hat, dass er bereits 1893 ähnliche Formeln für die verschiedenen Krystallsysteme berechnet und im Anzeiger der Wiener Akad. d. Wiss. am 13. Juli 1893 mitgetheilt habe.

Nach den Voraussetzungen der Theorie bedeuten die Zahlen unter χ, ψ, ω also die relative Länge der Kanten eines der betreffenden Substanz angehörenden Elementarparallelepipeds, welches aus einer gewissen Anzahl von chemischen Molekülen zusammengesetzt wäre. Man kann sie ebensogut auch als die Entfernungen auffassen, welche im betreffenden Raumgitter die Schwerpunkte der Krystallelemente von einander trennen, wobei im vorliegenden Falle die Schwerpunkte beispielsweise von den C-Atomen der Harnstoffe besetzt zu denken wären.

Dann geht aus der Tabelle hervor, dass der Eintritt von $-CH_3$ in das Harnstoffmolekül zwei dieser Entfernungen beinahe unverändert lässt, die dritte stark vergrössert; dass die zweite CH_3-Gruppe an demselben Stickstoffatom im gleichen Sinne wirkt, indem die beiden ersten Entfernungen noch etwas verschiedener werden, die dritte noch stärker wächst; ausserdem wird jetzt das Raumgitter nur noch monokline Symmetrie besitzen. Die zweite Gruppe übt ihre Hauptwirkung also in der gleichen Richtung wie die erste aus, sofern sie an das gleiche Stickstoffatom gebunden wird; sobald sie aber an das andere tritt, verändert sich ihre Wirkung gänzlich: beim symmetrischen Dimethylharnstoff vergrössert sie zwei Entfernungen sehr energisch und verringert stark die dritte, wobei aber keine Verminderung der Symmetrie des Raumgitters eintritt. Der Eintritt der dritten Gruppe vergrössert die bisher grösste Entfernung noch mehr und verursacht wieder monokline Symmetrie. Die Molekularvolumina dieser Reihe $\left(\text{unter } V = \frac{M}{d}\right)$ zeigen ziemlich regelmässige Zunahme.

Das Maass der durch die verhältnissmässig kleinen und leichten Methylgruppen verursachten Aenderungen ist sehr bedeutend, was bei der Kleinheit des Harnstoffmoleküls erklärlich scheint. Geht man daher zur Betrachtung der phenylsubstituirten Reihe über, so wird von vornherein, besonders nach dem bei Erörterung der Symmetrieverhältnisse Gesagten, von der schweren C_6H_5-Gruppe zu erwarten sein, dass sie einen starken, die ursprüngliche Structur des Harnstoffmoleküls beinahe oder ganz verdeckenden Einfluss auf die Gestalt des Raumgitters haben wird. Und in der That sind zwischen den topischen Axen der phenylsubstituirten Harnstoffe und Thioharnstoffe kaum irgendwelche Beziehungen aufzufinden, welche die gemeinsame Abstammung so deutlich wie in der Methylreihe erkennen liessen. Vielmehr scheint hier die Structur der resultirenden Verbindungen in der Hauptsache schliesslich nur von der Anzahl, Form und gegenseitigen Lagerung der Phenylgruppen abzuhängen. Höchstens die in einigen Fällen hervortretende Annäherung an das tetragonale System erinnert hier an den einfachen Harnstoff, kann jedoch auch ebensogut nur durch die symmetrische Lagerung der Phenylgruppen bedingt sein.

Einige bemerkenswerthe Beziehungen sind die folgenden:

	V	χ	ψ	ω
$CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NH_2\end{matrix}$	166,14	5,1225	5,1344	6,3170
$CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$	171,10	4,8437	5,6250	6,2800.

Diese auffallende Aehnlichkeit in allen drei Richtungen scheint nur durch das Ueberwiegen der Phenylgruppen erklärbar, denn die entsprechenden Methylverbindungen zeigen die grössten Unterschiede.

Sehr regelmässige Zunahme zeigen alle drei Axen bei Eintritt von zwei weiteren C_6H_5-Gruppen in den asymmetrischen Diphenylharnstoff:

	V	χ	ψ	ω
$CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NH_2\end{matrix}$	166,14	5,1225	5,1344	6,3170
	Diff.:	1,0055	1,2397	1,3089
$CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}$	297,57	6,1280	6,3741	7,6259.

Grosse Aehnlichkeit in zwei Richtungen weisen die folgenden beiden Körper auf:

	V	χ	ψ	ω
$CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$	104,45	9,4510	7,2279	1,5330
$CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}$	231,70	9,0763	6,9818	3,7744,

was durch die gleichermassen unsymmetrische Lagerung und ungerade Anzahl der Phenylgruppen bedingt sein mag.

Vergleicht man Thioharnstoff mit Thiocarbanilid,

	V	χ	ψ	ω
$CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$	54,09	2,9193	4,0756	4,5463
$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$	172,98	3,0048	4,2025	13,6990,

so zeigt sich gute Uebereinstimmung in zwei Richtungen, während die Phenylgruppen ihren Einfluss besonders in der dritten geltend machen.

In zwei Richtungen sind einander auch sehr ähnlich:

	V	χ	ψ	ω
$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$	172,98	3,0048	4,2025	13,6990
$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_{10}H_{19}\end{matrix}$	247,97	4,2836	4,2836	13,514,

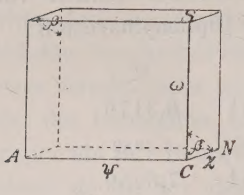
die ja auch im chemischen Aufbau Analogien zeigen.

Eine sehr nahe Beziehung besteht endlich zwischen den topischen Axen der beiden dimorphen Modificationen des Phenylthioharnstoffs, nämlich:

		β	χ	ψ	ω
$CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$	Rhombisch	90° 0′	3,6463	6,1823	5,0698
	Monoklin	93 46	3,6696	6,4412	4,8129.

Stellt man sich unter diesen Werthen die Kantenlängen der betreffenden Elementarparallelepipeda vor, so würde dasjenige der rhombischen Modification in seinen Proportionen durch Fig. 23 veranschaulicht.

Fig. 23.



Nun ergiebt aber bemerkenswerther Weise die Berechnung der Entfernungen SN und SA (Fig. 23) im Maassstabe der topischen Axen eine fast vollkommene Uebereinstimmung im rhombischen und im entsprechenden monoklinen Elementarparallelepiped trotz der Verschiedenheit der Kantenlängen und des Winkels β.

Es sind nämlich:

	SN	SA
im rhombischen Parallelepiped	6,2448	7,9952
- monoklinen -	6,2412	8,0408

Es wäre also vielleicht denkbar, dass die Grösse des Winkels β von dem Abstande zwischen den beiden Eckpunkten N und S beeinflusst würde, wenn dieser Abstand die Tendenz hätte, beim Uebergang der rhombischen Modification in die monokline unverändert zu bleiben.

Da hier indessen nur ein einzelner Fall vorliegt, so erscheint es angezeigt, weitere Schlussfolgerungen, die sich unwillkürlich aufdrängen, zu unterdrücken und vorerst abzuwarten, ob sich bei anderen dimorphen Substanzen ähnliche Beziehungen finden lassen. Vielleicht wären derartige Untersuchungen geeignet, einiges Licht auf die inneren Ursachen der Polymorphie zu werfen.

Im Ganzen scheint die Betrachtung der topischen Axenverhältnisse weniger Beziehungen zwischen den Phenylharnstoffen zu ergeben, als nach der Vergleichung der Winkel mit ihrer theilweise nicht unbeträchtlichen Uebereinstimmung zu erwarten wäre.

Immerhin aber dürften die dabei erhaltenen Ergebnisse, was noch mehr von der Methylreihe gilt, beachtenswerth genug sein, um die Verwerthung der Theorie der »topischen Axen« für die Untersuchung von Körpern, die in morphotropen Beziehungen zu einander stehen, als nicht aussichtslos erscheinen zu lassen.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.